

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-116809

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B08B 3/12  
C11D 7/26  
C11D 7/50  
H01L 21/027

(21)Application number : 08-270353

(71)Applicant : OMI TADAIRO  
URUTORA CLEAN TECHNOL  
KAIHATSU KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 11.10.1996

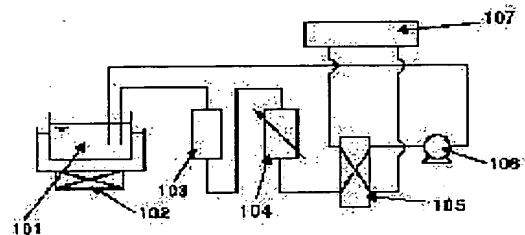
(72)Inventor : OMI TADAIRO  
JIZAIMARU TAKAYUKI  
NITTA TAKEHISA

## (54) METHOD AND SYSTEM FOR WASHING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid degradation of a washing liquid for a long time while washing effect is excellent, by, with the washing liquid in a bath containing a water-soluble organic solvent irradiated with ultrasonic wave, submerging a base body in it for removing an organic coating adhering to the base body.

SOLUTION: A base body is submerged in a bath of washing liquid comprising a water-soluble organic solvent (acetone, isopropyl alcohol, ethanol, etc.) or its dilution, with an ultrasonic vibrator 102 applied with an voltage. The ultrasonic wave (0.1-10MHz) oscillated from the vibrator 102 is projected on the washing liquid through an outer bath, liquid, an inner bath 101, so that, from a synergetic effect of ultrasonic wave and washing liquid component, a photoresist on the base body at the temperature near room temperature is effectively peeled/removed. The washing liquid is, through a deaeration unit 104, circulated with a pump 106 for deaeration, so cavitation is suppressed, for raised washing effect. At the time, such impurities as peeled resist, etc., are removed with a filter 103, thus re-absorption of particles is prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The washing approach characterized by removing organic coating which adheres to a base by immersing a base, irradiating a supersonic wave at the wash water in the inside of a tub which consists of a water-soluble organic solvent or its diluent.

[Claim 2] Said water-soluble organic solvent is the washing approach according to claim 1 characterized by being any one sort of an acetone, isopropyl alcohol (henceforth, IPA), and ethanol.

[Claim 3] The washing approach and washing station which pull apart from a substrate the organic substance which remained on the base front face after washing according to claim 1 or 2 by decomposition by oxidation.

[Claim 4] It is the washing approach according to claim 3 characterized by performing decomposition by said oxidation with ozone water.

[Claim 5] The washing approach characterized by pulling apart from a substrate the organic substance which remained on the base front face after washing according to claim 1 or 2 by SURAITO etching on the front face of a base.

[Claim 6] Said SURAITO etching is the washing approach according to claim 5 characterized by carrying out using the solution containing a fluoride compound.

[Claim 7] Claim 1 characterized by performing raising and reduction for said base within and without [ said ] a penetrant remover during washing thru/or the washing approach of six given in any 1 term.

[Claim 8] Claim 1 characterized by making said base rock in a penetrant remover, and/or supplying the jet shower in liquid during washing at said penetrant remover thru/or the washing approach of six given in any 1 term.

[Claim 9] The washing approach given in claim 1 characterized by carrying out the indirect exposure of the supersonic wave at said penetrant remover with the ultrasonic vibrator which put the tub containing said penetrant remover on the outside tub containing a liquid, and was arranged in the tub outside this thru/or any 1 term of 8.

[Claim 10] It is the washing approach given in claim 1 characterized by performing intermittently the exposure of the supersonic wave to said penetrant remover thru/or any 1 term of 9.

[Claim 11] The washing approach characterized by removing organic coating which supplies this penetrant remover to a base and adheres to a base, irradiating a supersonic wave at the penetrant remover which consists of a water-soluble organic solvent or its diluted solution.

[Claim 12] The washing approach according to claim 10 characterized by rotating said base.

[Claim 13] The washing approach according to claim 11 or 12 characterized by making said penetrant remover inject through a nozzle, and supplying a base.

[Claim 14] the Rhine-like nozzle with the thin diffuser of a nozzle which it is circular, and radial [ of a substrate ] is made to go, or has a very narrow diffuser by the line in radial [ of a substrate ] at a circumferential direction -- it is -- the size of the diffuser -- hearing -- the washing approach according to claim 13 characterized by being larger than the wavelength of the supersonic wave in this penetrant remover.

[Claim 15] The frequency of said supersonic wave is the washing approach given in claim 1

characterized by being 0.1-10MHz thru/or any 1 term of 14.

[Claim 16] Said organic coating is the washing approach given in claim 1 characterized by being a photoresist thru/or any 1 term of 15.

[Claim 17] The penetrant remover after removing organic coating is 1 of the claim characterized by carrying out circulation filtration and reusing with a filter thru/or the washing approach given in any 1 term of 16.

[Claim 18] Said filter is the washing approach according to claim 17 characterized by preparing in multistage the filter with which removable particle particle size differs and the removal particle diameter becomes small gradually.

[Claim 19] The washing approach according to claim 17 or 18 characterized by preparing at least two or more lines of said filter.

[Claim 20] The washing station system characterized by having adjoined ion implantation equipment or a reactive etching system, and forming the washing station which supplies this penetrant remover to a base while irradiating a supersonic wave at the penetrant remover which becomes wash water in the tub which contains the wash water which consists of a water-soluble organic solvent or its diluent, and the tub concerned from the washing station which has a means for irradiating a supersonic wave, a water-soluble organic solvent, or its diluted solution.

[Claim 21] The washing system according to claim 20 characterized by preparing the ashing device and/or chemical mechanical polisher (henceforth, CMP) of a photoresist between said washing station and ion implantation equipment, or a reactive etching system.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates a photoresist etc. to the washing approach and washing system which can be exfoliated and removed at a room temperature with respect to the washing approach and a washing system.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the following technique is used as a semi-conductor or the approach of the thing resist exfoliation at the time of liquid crystal display manufacture. It is the approach of mixing a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution with an undiluted solution, and processing at a 100-150-degree C elevated temperature using this mixed solution.

[0003] Moreover, since the above-mentioned solution is strong acid nature, it may be unable to affect and use effect for a substrate etc. depending on the class of substrate. In such a case, the approach of processing at an elevated temperature using a high-concentration organic solvent is used.

[0004] moreover, a lot of ion be irradiated by the resist front face, and if an ion implantation and reactive ion etching be perform by use a photoresist as a mask, in order for the resist ingredient itself to construct a bridge and harden, by wet washing, removal of a resist be difficult, and after introduce the plasma by the oxygen plasma or ultraviolet rays (UV), and ozone gas and carry out combustion removal of the hardened resist section, the chemical will have remove the remaining resist.

[0005] However, the penetrant remover and operability of silicon wafer conveyance of the approach using the solution which mixed the sulfuric acid and the hydrogen peroxide are bad because of high concentration and high temperature processing. Moreover, as a result of the decomposition of the hydrogen peroxide in a penetrant remover, a life exists, therefore exchange and a supplement of liquid are indispensable. There is a fault that furthermore cost starts waste fluid processing of a sulfuric acid, and \*\*\*\* appears in running costs, such as a cost of drug and waste fluid processing.

[0006] Since an elevated-temperature process is most, the approach using an organic solvent also has bad operability, management of liquid quality is also difficult and recovery reuse is impossible.

[0007] A plasma treatment method is the fault that contaminations contained in the resist on the wafer after processing, such as a metal and a particle, remain.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention can solve the conventional washing approach and the problem of a washing system, exfoliation removal of the organic film, such as a photoresist, can be carried out at a room temperature, in order to use the organic substance of simple structure without other matter and mixing only by dilution, a penetrant remover does not deteriorate over a long time, but moreover, a cleaning effect is high and it aims at offer the washing approach and washing system which have the extremely excellent description.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The washing approach of this invention is characterized by removing organic coating adhering to a base by immersing a base, irradiating a supersonic wave at the wash water in the inside of a tub which consists of a water-soluble organic solvent or its diluent.

[0010] Said water-soluble organic solvent has an acetone, isopropyl alcohol (henceforth, IPA), and desirable ethanol. Moreover, the mixed liquor containing any these one sorts is sufficient.

[0011] What is necessary is for pure water or ultrapure water just to perform dilution of a water-soluble organic solvent.

[0012] In addition, what is necessary is for the decomposition (for example, decomposition by ozone water) by oxidation to pull apart the organic substance from a substrate only by washing by the water-soluble organic solvent, when the organic substance remains on a base front face.

[0013] Or SURAITO etching on the front face of a base may pull apart from a substrate. What is necessary is just to perform SURAITO etching using the solution containing for example, a fluoride compound.

[0014] Moreover, it is desirable to perform raising and reduction within and without [ said ] a penetrant remover for said base during washing. Furthermore, it is desirable to make said base rock in a penetrant remover, and/or to supply the jet shower in liquid during washing, at said penetrant remover.

[0015] Thereby, a cleaning effect can increase further, can improve the homogeneity of washing, and can shorten washing time amount.

[0016] Moreover, it is also desirable that it is characterized by carrying out the indirect exposure of the supersonic wave at said penetrant remover with the ultrasonic vibrator which put the tub containing said penetrant remover on the outside tub containing a liquid, and was arranged in the tub outside this.

[0017] Thereby, the temperature of a penetrant remover can be maintained near a room temperature, and a high cleaning effect can be maintained.

[0018] Moreover, also by performing intermittently the exposure of the supersonic wave to said penetrant remover, the temperature of a penetrant remover can be maintained near a room temperature, and a high cleaning effect can be maintained.

[0019] Other washing approaches of this invention are characterized by removing organic coating which supplies this penetrant remover to a base and adheres to a base, irradiating a supersonic wave at the penetrant remover which consists of a water-soluble organic solvent or its diluted solution.

[0020] Washing can raise a cleaning effect much more by carrying out by rotating a base.

[0021] said penetrant remover is injected through a nozzle -- making -- a base -- supplying -- \*\*\*ing -- the Rhine-like nozzle with the thin diffuser of a nozzle which it is circular, and radial [ of a substrate ] is made to go, or has a very narrow diffuser by the line in radial [ of a substrate ] at a circumferencial direction -- it is -- the size of the diffuser -- hearing -- it is desirable to make it larger than the wavelength of the supersonic wave in this penetrant remover.

[0022] For gathering, accumulating and boiling washing effectiveness, the frequency of a supersonic wave has desirable 0.1-10MHz.

[0023] The washing system of this invention is characterized by having adjoined ion implantation equipment or a reactive etching system, and forming the washing station which supplies this penetrant remover to a base while irradiating a supersonic wave at the penetrant remover which becomes wash water in the tub which contains the wash water which consists of a water-soluble organic solvent or its diluent, and the tub concerned from the washing station which has a means for irradiating a supersonic wave, a water-soluble organic solvent, or its diluted solution.

[0024] In addition, the ashing device and/or chemical mechanical polisher (henceforth, CMP) of a photoresist may be prepared between said washing station and ion implantation equipment, or a reactive etching system.

[0025] In this invention, washing at a room temperature is attained, and the temperature of said penetrant remover may be used, heating, although controlled within the limits of 15-40 degrees C.

[0026]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained using drawing 1.

[0027] Drawing 1 is an example of the washing tub used for batch processing, in order to use the washing approach of this invention.

[0028] In drawing 1, 101 is the inner lift which filled the penetrant remover which consists of an organic solvent and/or an organic solvent diluted with pure water. 102 is an ultrasonic vibrator and liquids, such as pure water, are filled in the upper part.

[0029] The washing approach is immersed in a penetrant remover tub in a base, and impresses an electrical potential difference to an ultrasonic vibrator 102. The supersonic wave oscillated from vibrator is irradiated by the penetrant remover through an outside tub, a liquid, and an inner lift, and exfoliation removal of the photoresist on a base is carried out very effectively by the synergistic effect of a supersonic wave and a penetrant remover component at the temperature near a room temperature.

[0030] By circulating through and deaerating a penetrant remover with the pump of 106 through the degassing unit of 103, cavitation is pressed down and a cleaning effect increases further. In that case, with the filter of 104, impurities, such as a resist which exfoliated, are removed and re-adsorption of particle is prevented.

[0031] The detail of the reason a high cleaning effect is acquired is considered as follows, although it now is not clear to completeness. first, isopropyl alcohol -- the interior of a resist -- or especially the interface of a resist and a base is permeated, and a resist is dissolved a little and it expands. It is thought that a resist vibrates violently, breaks and exfoliates from a substrate with a supersonic wave in that case. Furthermore, by the radical (H radical, OH radical) generated in a penetrant remover with a supersonic wave, the chemical bond of a resist and a front face is cut and exfoliation of a resist is promoted. By using isopropyl alcohol, the interface of a base and a resist is permeated, a resist is pulled apart from a substrate, and it is thought that a resist exfoliates with a supersonic wave.

[0032] In addition, before forming the resist film, in order to raise the adhesion to the substrate of the resist film, generally hydrophobing processing on the front face of a substrate (mainly HMDS (hexamethyldisilazane) processing) is performed, but even if it is the case where such adhesion is raised, the resist film is effectively removed by the cleaning method of this invention.

[0033] In washing using ozone, a supersonic wave etc. is impressed to ozone, by generating OH radical, the field where the adhesion promoter coat was performed oxidizes, and decomposition removal is carried out.

[0034] Although it is desirable to perform washing in ordinary temperature, you may wash at an elevated temperature using heating apparatus etc. However, in that case, solution temperature, steamy management, etc. become difficult and effect produces them in a running cost etc.

[0035] In addition, as for penetrant remover temperature, the degree going up changes with conditions, such as power of a supersonic wave, a frequency, and irradiation time. What is necessary is just to cool, circulating through heat exchange equipment 105 and \*\*\*\*\* for 107 refrigeration units like drawing 1 for example, although there are various approaches in order to maintain temperature at the predetermined range.

[0036] The frequency of a supersonic wave has the desirable range of 0.1-10MHz. On a frequency with a low supersonic wave, configuration destruction of a semiconductor device may take place that it is easy to generate cavitation. Moreover, when a frequency becomes high, sound pressure (vibration acceleration) becomes [ become high and / the removal effectiveness of a photoresist ] still higher and is desirable, but since a temperature rise becomes intense and the big equipment of refrigeration capacity is needed when 10MHz is exceeded, considering as the above-mentioned range is desirable.

[0037] Moreover, since there is the high resist removal effectiveness near an oil level, it is desirable to perform raising of a base and reduction during washing. Thereby, the resist removal effectiveness improves further. As this reason, when the activity part which became dense [ near the interface ] is made in the synthetic wave (standing wave) of that the rate of flow of a

quick penetrant remover is acquired by the supersonic wave in an oil level, the rectilinear-propagation wave in an oil level, and a reflected wave, it is thought that a cleaning effect becomes high and the exfoliation effectiveness of a resist increases by going up and down a base by the interface.

[0038] Furthermore, by making right and left rock a base, an acoustic wave is irradiated by homogeneity and becomes possible [ heightening a cleaning effect further ]. Moreover, it becomes possible by arranging one to two or more nozzles in a penetrant remover, and injecting a penetrant remover on a substrate front face to heighten a cleaning effect further.

[0039] organic solvent concentration, such as an acetone, having a low cleaning effect in low concentration, and carrying out by high concentration in this invention, -- \*\* -- it is desirable.

[0040] Although an acetone and isopropyl alcohol were used in the above-mentioned cleaning method, organic solvents, such as alcohol, such as not only this but methyl alcohol, ethyl alcohol, 2-ethoxyethanol, etc., other acetones, and a methyl ethyl ketone, can be used. However, the acetone from a cleaning effect, and safety and handling nature or isopropyl alcohol is the most desirable.

[0041] Moreover, in this invention, the removal effectiveness of a resist can be further heightened by preparing a pattern in a resist front face.

[0042] The ultrapure water of 1 or less ppb has [ particle with a particle size of 0.05 micrometers or more / several or less pieces / ml / and resistivity ] the value of TOC (total organic carbon) or a silica desirable [ moreover, ] at 18 or more M omega-cm although based on the class of base set as the object of washing as pure water of this invention, when the object which pressed down the impurity is used and it performs photoresist removal of a semiconductor substrate.

[0043] In addition, as for liquids, such as pure water used in drawing 1 , it is desirable to use what was deaerated in order to spread a supersonic wave efficiently. Moreover, it is desirable to use what deaerated the penetrant remover similarly. 1 ppm or less of gas components are 50 or less ppb more preferably.

[0044] This invention can keep temperature constant by circulating an intermittent exposure or a penetrant remover between thermostats, as it did not necessarily have to consider as 2 tub configurations of drawing 1 , and vibrator was attached in the outer wall as 1 tub configuration, a penetrant remover may be irradiated and the direct supersonic wave was mentioned above in that case. Vibrator may also be prepared in the side attachment wall of not only one but a tub, a base, and a top face. Moreover, a filter needs to remove the resist removed in the penetrant remover by cyclic process.

[0045] Next, it explains using gestalt drawing 2 of other operations of the washing approach of this invention, and 3.

[0046] For 201, as for an ultrasonic vibrator and 203, in drawing 2 , a penetrant remover feeder and 202 are [ a base and 204 ] slewing gears.

[0047] A resist is efficiently removed by the synergistic effect with an operation of a centrifugal force by this injecting the penetrant remover by which the supersonic wave was irradiated on the base front face to rotate. Here, as for the include angle of a nozzle and a base, considering as about 45 degrees is desirable. The Rhine-like nozzle which it may be circular, and you may make radial [ of a substrate ] go, and has a narrow diffuser by the line in radial [ of a substrate ] at a circumferencial direction is sufficient as the diffuser of a nozzle. In order for a supersonic wave to pass efficiently, it is necessary to make magnitude of a nozzle diffuser larger than the wavelength of the supersonic wave in a penetrant remover. In order that resist removal of this invention may stop the reattachment to the substrate of the resist film which did not dissolve a resist like the conventional approach, but exfoliated since it was the approach of exfoliating, especially the approach of drawing 2 is desirable. If two or more blowdown nozzles are prepared, resist exfoliation can be performed further at high speed.

[0048] Drawing 3 is the approach of supplying the penetrant remover by which ultrasonic irradiation was carried out to a base in the shape of a shower, and a resist exfoliates from a top to the bottom according to the physical force from a top. Moreover, as for a base, it is desirable to arrange in parallel to a shower, to move a base in that case, and to supply a penetrant



remover to the whole base at homogeneity. If blowdown RO of a shower carries out a rotation reciprocating motion in \*\*15 degrees in order to change the direction of a shower for example, it is effective.

[0049] In drawing 3, 301 is an ultrasonic vibrator with a penetrant remover feeder.

[0050] This invention is suitable for removal of various photoresists, and it has the very high removal effectiveness also about TSMR-8900 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) by which thermal resistance is made it is high and difficult [ removal ]. It is effective also in the resist for i lines, the resist for excimer lasers, and an electron beam resist.

[0051] Moreover, this invention is applicable to coats (the object burned and macromolecule-ized is included), such as various macromolecule organic coating, such as not only a photoresist but a coating, and adhesives, and machine oil, a surfactant, removal of a color, etc.

[0052]

[Example] Although an example is given to below and this invention is concretely explained to it, it cannot be overemphasized that this invention is not limited to these examples.

[0053] (Example 1) Relation with time amount until resist removal is carried out with the concentration of an acetone and isopropyl alcohol was investigated using the washing station of drawing 1.

[0054] In this example, the silicon plate of 33mmphi which formed the resist in the following procedures as a base was used.

[0055] (Resist formation procedure)

\*\* Substrate prebaking : 150 degrees C, 5 minute \*\*HMDS (hexamethyldisilazane) spreading:30-second \*\* resist (TSMR-8900) spreading:800rpm, 2 seconds, 3000rpm, 40 seconds (thickness: 1.0-1.3 micrometers) [ per minute ]

\*\* BEKU: -- 90 degrees C and 30 second [ per minute ] \*\* ultrapure water rinse:1-minute \*\* postbake: -- in addition, the penetrant remover used 130 degrees C of things which diluted isopropyl alcohol for ultrapure water for 5 minutes. Moreover, the temperature of a penetrant remover circulated through the pure water 104 of drawing 1 between thermostats, and kept it at 25 degrees C. The frequency of the used supersonic wave is 1MHz. It is the removal trial of the sample by which the resist was applied to the whole surface.

[0056] The resist on a base is optical microscope observation, and the processing time is the value which converted time amount until residue is lost to resist 1micrometer thickness. A result is shown in Table 1.

[0057]

[Table 1]

Acetone concentration [%] Processing time [a second] IPA concentration [%] Processing time [a second]

100 60 100 40 80 70 80 55 60 90 60 70 40 210 40 160 <20 >600 <20> 600 [0058] Although the resist could exfoliate even if it irradiated the supersonic wave at an acetone, and IPA and ultrapure water so that it might become clear from Table 1, the processing time could be greatly shortened by the way of high concentration, and it turned out at 100% that the exfoliation effectiveness improves further.

[0059] Moreover, the washing conventional at 130 degrees C was performed, using a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution as an example of a comparison. A result is shown in Table 2.

[0060]

[Table 2]

硫酸・過酸化水素水	処理時間 [秒]
4 : 1	6 0 0

[0061] (Example 2) When the 6 inch silicon wafer which formed the photoresist like the example 1 was rotated at the rotational frequency of 3000rpm using the washing station of drawing 2, the

penetrant remover which irradiated the supersonic wave (1.6MHz) was supplied by part for 11./and the effectiveness of resist removal was investigated, it was checked that a resist is removed in 30 seconds.

[0062] Moreover, when shower supply of the same silicon wafer was carried out by the 10l. flow rate for /using the washing station of drawing 3 and the resist removal effectiveness was investigated, it was checked that a resist is removed in 30 seconds also in this case.

[0063] It is very effective to impress a megasonic supersonic wave to an acetone, IPA, etc., to adjoin ion implantation equipment and reactive-ion-etching (RIE) equipment, and to install the washing station of this invention which exfoliates a resist from a substrate front face. It is polluted with the metal etc., and the wafer with a resist after an ion implantation and RIE process termination pollutes a wafer conveyance way and a wafer conveyance box, and causes cross contamination to other wafers. Therefore, resist exfoliation at the room temperature by this invention is immediately performed after an ion implantation and RIE process termination, and after performing room temperature wet washing and desiccation processing which this invention person has similarly already developed, if it sends into a wafer conveyance way and a wafer conveyance box, the problem of cross contamination will be solved at once.

[0064]

[Effect of the Invention] A very high cleaning effect is acquired by this invention, i.e., the washing approach which carries out exfoliation removal of the organic coating which adhered to the base by irradiating a megasonic supersonic wave using the penetrant remover of an organic solvent and/or the organic solvent diluted with pure water.

[0065] Since the organic film will be removed by the filter if most change of liquid quality cannot be found and circulation filtration of the organic film, such as a resist which exfoliated, is carried out, since organic film removal of the resist of this invention etc. is not what is depended on the exfoliation washing drug solution with which the various conventional chemicals were mixed, a penetrant remover hardly deteriorates but the use over a long period of time is possible for it. Therefore, it is reusable if sequential passage of the penetrant remover after use is carried out with the equipment shown in drawing 2 and drawing 3 with a rough engine-performance filter, a neutral ability filter, and a high efficiency filter.

[0066] It has checked having the resist exfoliation an acetone and IPA excelled [ exfoliation ] in this invention extremely. An acetone and IPA/MS do not etch SiO<sub>2</sub>, PSG, and BPSG at all, but are very desirable. Although much more detailed-ization of a pattern will progress in the future, it becomes the time of installation of a excimer laser stepper (KrF:248nm, ArF=193nm) and a resist turns into a chemistry magnification mold resist, it is removal \*\*\*\*\* that there is no problem at an acetone and IPA/MS.

[0067] The semi-conductor substrate to which the resist was attached is polluted. Therefore, if a substrate with a resist is conveyed, it will become the cause of the cross contamination between different substrates in a conveyance way or a conveyance box (cross contamination).

[0068] From a FOTORISO process, a resist is essentially required to a following ion implantation and reactive ion etching (RIE). It is desirable to remove a resist from the substrate which ended RIE and an ion implantation immediately.

[0069] With combination with O<sub>3</sub> addition ultrapure water washing which will continue if the resist exfoliation technique by this invention is introduced, 20surfactant addition HF/H<sub>2</sub> (megasonic) washing, and ultrapure water washing, resist exfoliation and surface washing are altogether performed at a room temperature process, and a very clean substrate is obtained. If IPA vapor desiccation and N<sub>2</sub> gas blow desiccation are introduced into the washing station shown in drawing 1 , drawing 2 , etc. and it ties immediately after RIE or ion implantation equipment, only a substrate without resist adhesion will be conveyed.

[0070] This invention is applied suitable for especially exfoliation of a photoresist, compared with the conventional exfoliation approach, is the high washing removal effectiveness and can be made into the clean surface. Furthermore, since it is processing near a room temperature, it excels in handling nature and safety, and, moreover, waste fluid processing is easy.

[0071] The room temperature wet washing technique of using no elevated-temperature high concentration chemical unlike the conventional RCA washing is already developed (Tadahiro Omi

work, an ultra clean ULSI technique, the Baifukan December, 1995 publication). By combining with the resist exfoliation technique of this invention, high concentration chemicals, such as a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, and ammonia, can be completely driven out of a chip fabrication factory and liquid crystal works.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the conceptual diagram showing an example of the washing station for enforcing the washing approach of this invention.

[Drawing 2] It is the conceptual diagram showing an example of the washing station for enforcing the washing approach of this invention.

[Drawing 3] It is the conceptual diagram showing an example of the washing station for enforcing the washing approach of this invention.

[Description of Notations]

- 101 Inner Lift,
- 102 Ultrasonic Vibrator,
- 103 Filter,
- 104 DeRadical Unit,
- 105 Heat Exchange Equipment,
- 106 Circulating Pump,
- 107 Refrigeration Unit,
- 201 Penetrant Remover Feeder,
- 202 Ultrasonic Vibrator,
- 203 Base,
- 204 Rotary Table,
- 301 An ultrasonic vibrator with a penetrant remover feeder.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

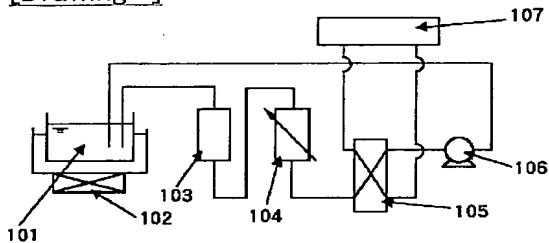
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

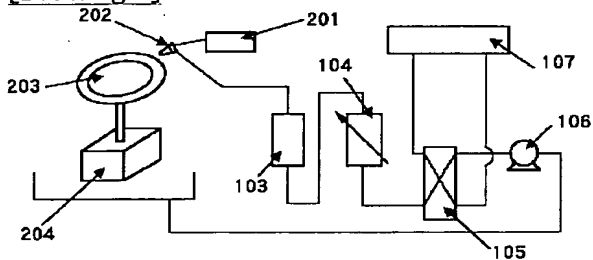
DRAWINGS

---

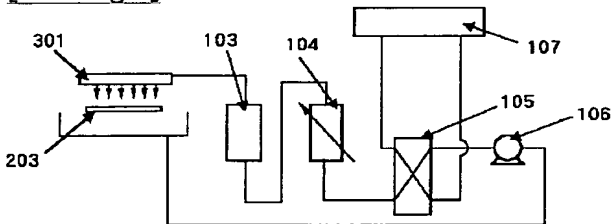
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-116809

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) IntCl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

3 4 1

F I

H 0 1 L 21/304

3 4 1 T

3 4 1 M

3 4 1 N

B 0 8 B 3/12

C 1 1 D 7/26

B 0 8 B 3/12

C 1 1 D 7/26

A

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-270353

(22) 出願日

平成8年(1996)10月11日

(71) 出願人 000205041

大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

(71) 出願人 596089517

株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所

東京都文京区本郷4-1-4

(72) 発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

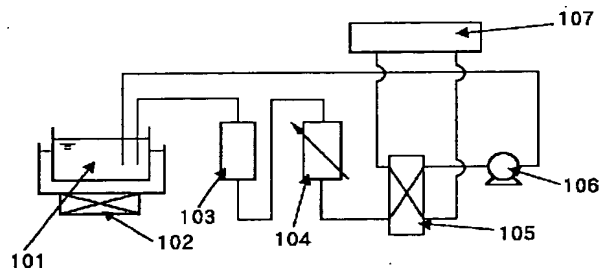
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄方法及び洗浄システム

(57) 【要約】

【課題】 フォトリソグレイド等の有機膜を室温で剥離除去することができ、単純な構造の有機物を、他の物質と混合なしに希釈だけで使用するため洗浄液が長時間にわたって劣化せず、しかも洗浄効果が高く、極めて優れた特徴を有する洗浄方法及び洗浄システムを提供することを目的とする。

【解決手段】 水溶性有機溶媒又はその希釈液からなる槽内中の洗浄水に超音波を照射しながら基体を浸漬することにより基体に付着する有機被膜を除去することの特徴とする。あるいは基体に超音波の照射された上記洗浄液を噴射する。水溶性有機溶媒はアセトン、IPA、エタノール等である。イオン注入装置等に隣接して、上記洗浄を行う洗浄装置を設けたことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性有機溶媒又はその希釈液からなる槽内中の洗浄水に超音波を照射しながら基体を浸漬することにより基体に付着する有機被膜を除去することを特徴とする洗浄方法。

【請求項 2】 前記水溶性有機溶媒はアセトン、イソプロピルアルコール（以下 IPA）、エタノールのいずれか 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の洗浄方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の洗浄後、基体表面に残存した有機物を、酸化による分解により基板から引き離す洗浄方法及び洗浄装置。

【請求項 4】 前記酸化による分解は、オゾン水により行うことを特徴とする請求項 3 記載の洗浄方法。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 記載の洗浄後、基体表面に残存した有機物を、基体表面のスライトエッチングにより基板から引き離すことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 6】 前記スライトエッチングはフッ化化合物を含む溶液を用いて行うことを特徴とする請求項 5 記載の洗浄方法。

【請求項 7】 洗浄中に、前記基体を前記洗浄液内外に引き上げ及び引き下げを行うことを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の洗浄方法。

【請求項 8】 洗浄中に、前記基体を洗浄液中で揺動させ、及び／又は前記洗浄液に液中噴流シャワーを供給することを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の洗浄方法。

【請求項 9】 前記洗浄液の入った槽を液体の入った外槽に置き、該外槽に配設した超音波振動子により、前記洗浄液に超音波を間接照射することを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【請求項 10】 前記洗浄液への超音波の照射は間欠的に行うことを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【請求項 11】 水溶性有機溶媒又はその希釈溶液からなる洗浄液に超音波を照射しながら、該洗浄液を基体に供給して基体に付着する有機被膜を除去することを特徴とする洗浄方法。

【請求項 12】 前記基体を回転させることを特徴とする請求項 10 に記載の洗浄方法。

【請求項 13】 前記洗浄液をノズルを介して噴射させて基体に供給することを特徴とする請求項 11 又は 12 記載の洗浄方法。

【請求項 14】 ノズルの吹き出し口は、細い円形で基板の半径方向に往復させる、または、基板の半径方向には線状で円周方向にはきわめてせまい吹き出し口を有するライン状ノズルであり、その吹き出し口の大きさは該洗浄液中の超音波の波長より大きいことを特徴とする請求項 13 記載の洗浄方法。

【請求項 15】 前記超音波の周波数は、0.1～10

MHzであることを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【請求項 16】 前記有機被膜は、フォトリソグロブであることを特徴とする請求項 1 ないし 15 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【請求項 17】 有機被膜を除去した後の洗浄液はフィルタで循環ろ過して再利用することを特徴とする請求項の 1 ないし 16 のいずれか 1 項に記載の洗浄方法。

【請求項 18】 前記フィルタは除去可能粒子粒径が異なり、その除去粒子径が次第に小さくなるフィルタを多段に設けることを特徴とする請求項 17 記載の洗浄方法。

【請求項 19】 前記フィルタを少なくとも 2 系統以上設けることを、特徴とする請求項 17 又は 18 記載の洗浄方法。

【請求項 20】 イオン注入装置あるいはリアクティブエッチング装置に隣接して、水溶性有機溶媒又はその希釈液からなる洗浄水を収納する槽と、当該槽中の洗浄水に超音波を照射するための手段とを有する洗浄装置、又は、水溶性有機溶媒又はその希釈溶液からなる洗浄液に超音波を照射しながら該洗浄液を基体に供給する洗浄装置を設けたことを特徴とする洗浄装置システム。

【請求項 21】 前記洗浄装置とイオン注入装置あるいはリアクティブエッチング装置との間にフォトリソグロブのアッシング装置及び／又はケミカルメカニカルポリッシュャー（以下 CMP）を設けたことを特徴とする請求項 20 記載の洗浄システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、洗浄方法及び洗浄システムに係わり、特にフォトリソグロブ等を室温で剥離、除去可能な洗浄方法及び洗浄システムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体や液晶ディスプレイ製造時におけるレジスト剥離の方法として次の技術が用いられる。硫酸と過酸化水素水とを原液で混合し、この混合した溶液を用いて 100～150℃の高温で処理する方法である。

【0003】 また、前述の溶液は強酸性であるために基板の種類によっては基板等に影響を与え使用出来ない場合がある。そのような場合は、高濃度の有機溶剤を用いて高温で処理する方法が用いられている。

【0004】 また、フォトリソグロブをマスクとしてイオン注入やリアクティブイオンエッチングを行うと、レジスト表面に大量のイオンが照射され、レジスト材料自身が架橋し硬化するためウェット洗浄では、レジストの除去が困難であり、酸素プラズマあるいは、紫外線（UV）とオゾンガスによりプラズマを導入して、硬化したレジスト部を燃焼除去した後に、残りのレジストを薬品で除去している。

【0005】しかし、硫酸と過酸化水素とを混合した溶液を用いる方法は、高濃度、高温処理のためその洗浄液やシリコンウエハ搬送の操作性が悪い。また、洗浄液中の過酸化水素が分解してしまう結果、寿命が存在し、そのため液の交換及び補充が必要不可欠である。さらに硫酸の廃液処理にコストがかかるという欠点があり、薬品代および廃液処理等のランニングコストに影響が出る。

【0006】有機溶剤を用いる方法も高温プロセスがほとんどであるため操作性が悪く、液質の管理も難しく回収再利用は不可能である。

【0007】プラズマ処理法は、処理後にウエハ上にレジスト中に含まれている金属、微粒子等の汚染物が残存するという欠点である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の洗浄方法及び洗浄システムの問題を解決し、フォトレジスト等の有機膜を室温で剥離除去することができ、単純な構造の有機物を、他の物質と混合なしに希釈だけで使用するため洗浄液が長時間にわたって劣化せず、しかも洗浄効果が高く、極めて優れた特徴を有する洗浄方法及び洗浄システムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の洗浄方法は、水溶性有機溶媒又はその希釈液からなる槽内中の洗浄水に超音波を照射しながら基体を浸漬することにより基体に付着する有機被膜を除去することを特徴とする。

【0010】前記水溶性有機溶媒はアセトン、イソプロピルアルコール（以下IPA）、エタノールが好ましい。また、これらいずれか1種を含む混合液でもよい。

【0011】水溶性有機溶媒の希釈は、純水あるいは超純水で行えばよい。

【0012】なお、水溶性有機溶媒による洗浄のみでは基体表面に有機物が残存した場合には、その有機物を、酸化による分解（例えばオゾン水による分解）により基板から引き離せばよい。

【0013】あるいは、基体表面のスライエッチングにより基板から引き離してもよい。スライエッチングは例えば、フッ化合物を含む溶液を用いて行えばよい。

【0014】また、洗浄中に、前記基体を前記洗浄液内外に引き上げ及び引き下げを行うことが好ましい。さらに、洗浄中に、前記基体を洗浄液中で揺動させ、及び／又は前記洗浄液に液中噴流シャワーを供給することが好ましい。

【0015】これにより、洗浄効果は一層高まり、洗浄の均一性を向上して、洗浄時間を短縮することができる。

【0016】また、前記洗浄液の入った槽を液体の入った外槽に置き、該外槽に配設した超音波振動子により、前記洗浄液に超音波を間接照射することを特徴とするこ

とも好ましい。

【0017】これにより、洗浄液の温度を室温付近に保つことができ、高い洗浄効果を維持することができる。

【0018】また、前記洗浄液への超音波の照射は間欠的に行うことによっても洗浄液の温度を室温付近に保つことができ、高い洗浄効果を維持することができる。

【0019】本発明の他の洗浄方法は、水溶性有機溶媒又はその希釈液からなる洗浄液に超音波を照射しながら、該洗浄液を基体に供給して基体に付着する有機被膜を除去することを特徴とする。

【0020】洗浄は、基体を回転させて行うことにより洗浄効果を一段と向上させることができる。

【0021】前記洗浄液はノズルを介して噴射させて基体に供給すればよく、ノズルの吹き出し口は、細い円形で基板の半径方向に往復させる、または、基板の半径方向には線状で円周方向にはきわめてせまい吹き出し口を有するライン状ノズルであり、その吹き出し口の大ききは該洗浄液中の超音波の波長より大きくすることが好ましい。

【0022】洗浄効率を上げるためには超音波の周波数は、0.1～10MHzが好ましい。

【0023】本発明の洗浄システムは、イオン注入装置あるいはリアクティブエッチング装置に隣接して、水溶性有機溶媒又はその希釈液からなる洗浄水を収納する槽と、当該槽中の洗浄水に超音波を照射するための手段とを有する洗浄装置、又は、水溶性有機溶媒又はその希釈液からなる洗浄液に超音波を照射しながら該洗浄液を基体に供給する洗浄装置を設けたことを特徴とする。

【0024】なお、前記洗浄装置とイオン注入装置あるいはリアクティブエッチング装置との間にフォトレジストのアッシング装置及び／又はケミカルメカニカルポリッシャー（以下CMP）を設けてもよい。

【0025】本発明において、室温での洗浄が可能となり、前記洗浄液の温度は、15～40℃の範囲内でコントロールされているが、加熱して使用してもかまわない。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図1を用いて説明する。

【0027】図1は、本発明の洗浄方法を用いるために、バッチ処理用に用いられる洗浄槽の一例である。

【0028】図1において、101は、有機溶剤及び／又は、純水で希釈された有機溶剤からなる洗浄液を満たした内槽である。102は超音波振動子であり、上部には純水等の液体が満たされている。

【0029】洗浄方法は、基体を洗浄液槽に浸漬し、超音波振動子102に電圧を印加する。振動子から発振される超音波は、外槽、液体、内槽を介して洗浄液に照射され、超音波と洗浄液成分との相乗効果により、室温付近の温度で基体上のフォトレジストが極めて効果的に剥



離除去される。

【0030】洗浄液を103の脱気ユニットを通し106のポンプで循環し、脱気することによりキャビテーションが押さえられ、洗浄効果がいっそう高まる。その際104のフィルターで、剥離されたレジスト等の不純物を取り除き、パーティクルの再吸着を防止する。

【0031】高い洗浄効果が得られる理由の詳細は、現在のところ完全には明かではないが、次の様に考えられる。まず、イソプロピルアルコールがレジスト内部にまたは、特にレジストと基体の界面に浸透して、レジストを若干溶解、膨張する。その際レジストは超音波によって激しく振動し割れていき基板より剥離するものと考えられる。さらに、超音波によって洗浄液中に生成するラジカル（Hラジカル、OHラジカル）によってレジストと表面の化学結合を切断し、レジストの剥離を促進させる。イソプロピルアルコールを用いることにより、基体とレジストとの界面に浸透しレジストを基板から引き離し、超音波によってレジストが剥離されるものと考えられる。

【0032】なお、レジスト膜を形成する前に、レジスト膜の基板への密着性を高めるために、基板表面の疎水化処理（主に、HMDS（ヘキサメチルジシラザン）処理）が一般的に行われるが、このような密着性を高めた場合であっても本発明の洗浄法により、レジスト膜は効果的に除去される。

【0033】オゾンを用いた洗浄の場合、オゾンに超音波等を印加し、OHラジカルを発生させることによりHMDS処理が行われた面が酸化され分解除去される。

【0034】洗浄は、常温で行うのが好ましいが、加熱装置等を用いて高温で洗浄しても構わない。ただ、その際、液温や、蒸気の管理等難しくなり、ランニングコスト等に影響が生じる。

【0035】なお、洗浄液温度は、超音波のパワー、周波数、照射時間等の、条件によってその上昇する度合いが変化する。温度を所定範囲に保つためには、種々の方法があるが、例えば、図1のように熱交換装置105と、107冷却ユニット用い洗浄液を循環しながら冷却すれば良い。

【0036】超音波の周波数は、0.1～10MHzの範囲が好ましい。超音波が低い周波数では、キャビテーションが発生しやすく半導体素子の形状破壊が起こる場合がある。また周波数が高くなると音圧（振動加速度）が高くなり、フォトリソの除去効果が一層高くなり好ましいが、10MHzを越えると、温度上昇が激しくなり冷却能力の大きな装置が必要となるため、上記範囲とするのが好ましい。

【0037】まだ、液面付近で高いレジスト除去効果があることから、洗浄中に、基体の引き上げ及び引き下げを行うことが好ましい。これにより、レジスト除去効果は一層向上する。この理由としては、液面においては、

超音波により速い洗浄液の流速が得られること、液面での直進波と反射波との合成波（定在波）の中で、界面近傍の密になった活性部分ができること等により、洗浄効果は高くなると考えられ、基体を界面で上下することでレジストの剥離効果は増加する。

【0038】さらに、基体を左右に揺動させることにより、音波が均一に照射され、洗浄効果をさらに高めることが可能となる。また、洗浄液中に1～2以上のノズルを配置して基板表面に洗浄液を噴射することにより、洗浄効果をさらに高めることが可能となる。

【0039】本発明において、アセトン等有機溶剤濃度は、低濃度では、洗浄効果が低く、高濃度で行うことが好ましい。

【0040】上記した洗浄法ではアセトン、イソプロピルアルコールを用いたが、これに限らず、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、2-エトキシエタノール等のアルコール、他のアセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤を用いることができる。但し、洗浄効果および安全性・取り扱い性から、アセトン、もしくはイソプロピルアルコールが最も好ましい。

【0041】また、本発明において、レジスト表面に、パターンを設けることにより、レジストの除去効果を一層高めることができる。

【0042】また、本発明の純水としては、洗浄の対象となる基体の種類によるが不純物を抑えた物が用いられ、半導体基板のフォトリソ除去を行う場合は、0.05μm以上の粒径のパーティクルが数個/ml以下、比抵抗値が18MΩ・cm以上でTOC（全有機炭素）やシリカの値が1ppb以下の超純水が好ましい。

【0043】なお、図1において用いられる純水等の液体は、超音波を効率的に伝搬するために脱気したものをを用いるのが好ましい。また、洗浄液も同様脱気したものをを用いるのが好ましい。気体成分が1ppm以下、より好ましくは50ppb以下である。

【0044】本発明は、必ずしも図1の二槽構成とする必要はなく、一槽構成としてその外壁に振動子を取り付け、直接超音波を洗浄液に照射してもよく、その場合前述したように、間欠照射、あるいは洗浄液を恒温槽との間で循環させることにより温度を一定に保つことができる。振動子も一つに限らず、槽の側壁、底面、上面に設けてもよい。また、洗浄液中に除去されたレジストを循環過程でフィルタにより除去する必要がある。

【0045】次に、本発明の洗浄方法の他の実施の形態図2、3を用いて説明する。

【0046】図2において、201は洗浄液供給装置、202は超音波振動子、203は基体、204は回転装置である。

【0047】これにより、超音波が照射された洗浄液を、回転する基体表面に噴射することにより、遠心力の作用との相乗効果により、レジストが効率よく除去され

る。ここで、ノズルと基体の角度は45度程度とするのが好ましい。ノズルの吹き出し口は円形で、基板の半径方向に往復させてもよいし、基板の半径方向には線状で円周方向には狭い吹き出し口を有するライン状ノズルでも良い。ノズル吹き出し口の大きさは、超音波が効率よく通過するために、洗浄液中の超音波の波長より大きくしておく必要がある。本発明のレジスト除去は、従来の方法のようにレジストを溶解するのではなく、剥離する方法であるから剥離されたレジスト膜の基板への再付着を抑えるために、図2の方法は特に好ましい。吹き出しノズルを複数個設ければ、レジスト剥離はさらに高速で

行える。  
【0048】図3は、超音波照射された洗浄液をシャワー状に基体に供給する方法であり、上からの物理的な力によってレジストは上から下へ剥離する。また、基体はシャワーに対して平行に配置してもよく、その場合は基体を移動させ、基体全体に均一に洗浄液を供給するのが好ましい。シャワーの吹き出し口は、シャワーの方向を変えるため例えば±15°の範囲で回転往復運動させると有効である。

【0049】図3において、301は洗浄液供給装置付き超音波振動子である。

【0050】本発明は種々のフォトレジストの除去に好適であり、耐熱性が高く除去が困難とされているTSMR-8900（東京応化工業株式会社製）についても、極めて高い除去効果を有している。i線用レジスト、エキシマレーザー用レジスト、電子線レジストにも有効である。

【0051】また、本発明はフォトレジストに限らず、塗料や接着剤等の種々の高分子有機被膜、機械油等（焼き付いて高分子化した物を含む）の皮膜、界面活性剤や

アセトン濃度 [%]	処理時間 [秒]
100	60
80	70
60	90
40	210
<20	>600

【0058】表1から明らかになるように、アセトン及びIPAと超純水に超音波を照射してもレジストは剥離できるが、高濃度のほうが処理時間が大きく短縮でき、100%で剥離効果は一層向上することが分かった。

【0059】また、比較例として、硫酸・過酸化水素水を用いて、130℃で従来の洗浄を行った。結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

染料の除去等に適用できる。

【0052】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されることがないことは言うまでもない。

【0053】（実施例1）図1の洗浄装置を用いて、アセトン、イソプロピルアルコールの濃度とレジスト除去されるまでの時間との関係を調べた。

【0054】本実施例では、基体として、以下の手順でレジストを形成した33mmφのシリコン板を用いた。

【0055】（レジスト形成手順）

①基板プリベーク：150℃、5分

②HMDS（ヘキサメチルジシラザン）塗布：1分30秒

③レジスト（TSMR-8900）塗布：800rpm、2秒、3000rpm、40秒（膜厚：1.0～1.3μm）

④ベーク：90℃、1分30秒

⑤超純水リンス：1分

⑥ポストベーク：130℃、5分

なお、洗浄液は超純水にイソプロピルアルコールを希釈したものを使用した。又、洗浄液の温度は、図1の純水104を恒温槽間で循環して25℃に保った。使用した超音波の周波数は1MHzである。全面にレジストが塗布されたサンプルの除去試験である。

【0056】処理時間は、基体上のレジストが光学顕微鏡観察で、残渣がなくなるまでの時間をレジスト1μm厚さに対して換算した値である。結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

IPA濃度 [%]	処理時間 [秒]
100	40
80	55
60	70
40	160
<20	>600

硫酸・過酸化水素水	処理時間 [秒]
4 : 1	600

【0061】（実施例2）図2の洗浄装置を用いて、実施例1と同様にしてフォトレジストを形成した6インチシリコンウエハを3000rpmの回転数で回転させ、超音波（1.6MHz）を照射した洗浄液を1リットル／分で供給してレジスト除去の効果を調べたところ、30秒でレジストが除去されるのが確認された。

【0062】また、同様のシリコンウエハを、図3の洗浄装置を用いて、10リットル／分の流量でシャワー供

給してレジスト除去効果を調べたところ、この場合も30秒でレジストが除去されるのが確認された。

【0063】アセトン、IPA等にメガソニック超音波を印加して、レジストを基板表面から剥離する本発明の洗浄装置を、イオン注入装置、リアクティブイオンエッチング(RIE)装置に隣接して設置することはきわめて有効である。イオン注入、RIE工程終了後のレジスト付きウェハは、金属等で汚染されており、ウェハ搬送路、ウェハ搬送ボックスを汚染し、他のウェハへのクロスコンタミネーションの原因となる。したがって、イオン注入、RIE工程終了後ただちに本発明による室温でのレジスト剥離を行い、同じく本発明者がすでに開発している室温ウェット洗浄、乾燥処理を施してから、ウェハ搬送路、ウェハ搬送ボックスに送り込めば、クロスコンタミネーションの問題は、一挙に解決される。

#### 【0064】

【発明の効果】本発明により、即ち、有機溶剤及び／又は、純水で希釈された有機溶剤の洗浄液を用い、メガソニック超音波を照射することによって、基体に付着した有機被膜を剥離除去する洗浄方法により、極めて高い洗浄効果が得られる。

【0065】本発明のレジスト等の有機膜除去は、従来の各種薬品の混合された剥離洗浄薬液によるものではないため液質の変化はほとんど無く、剥離されたレジスト等の有機膜を循環ろ過すれば有機膜はフィルタで除去されてしまうため、洗浄液は殆ど劣化せず長期間に渡る使用が可能である。したがって図2、図3に示される装置で使用後の洗浄液を粗性能フィルタ、中性能フィルタ、高性能フィルタと順次通過させれば再利用できる。

【0066】本発明で、アセトン、IPAが極めて優れたレジスト剥離を有することが確認できた。アセトン、IPA/MSは、SiO<sub>2</sub>、PSG、BPSGをまったくエッチングせず極めて望ましい。将来パターンのより一層の微細化が進みエキシマレーザステッパ(KrF: 248nm、ArF=193nm)の導入の時代になり、レジストが化学増幅型レジストとなるがアセトン、IPA/MSで問題無く除去できる。

【0067】レジストの付いた半導体基板は汚染されている。したがって、レジスト付き基板を搬送すると搬送路や搬送ボックス内で異なる基板間のクロスコンタミネーション(相互汚染)の原因となる。

【0068】フォトリソ工程から、次のイオン注入やリアクティブイオンエッチング(RIE)まではレジスト

が本質的に要求される。RIEやイオン注入を終了した基板からは、レジストをただちに除去することが好ましい。

【0069】本発明によるレジスト剥離技術を導入すると引き続く、O<sub>3</sub>添加超純水洗浄、界面活性剤添加HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(メガソニック)洗浄、超純水洗浄との組み合わせにより、全て室温工程でレジスト剥離、表面洗浄が行われ、極めてクリーンな基板が得られる。図1や図2等に示される洗浄装置にIPAベーパー乾燥やN<sub>2</sub>ガスブロー乾燥を導入して、RIEやイオン注入装置直後につなげれば、レジスト付着のない基板だけが搬送される。

【0070】本発明は、特にフォトレジストの剥離に好適に適用され、従来の剥離方法に比べて、高い洗浄除去効果で、清浄な表面とすることができる。さらに、室温付近での処理であるため、取り扱い性・安全性に優れ、しかも廃液処理が容易である。

【0071】従来のRCA洗浄とちがい高温高濃度薬品をいっさい用いない室温ウェット洗浄技術は、すでに開発されている(大見忠弘著、ウルトラクリーンULSI技術、培風館1995年12月刊行)。本発明のレジスト剥離技術と組み合わせることにより、半導体工場、液晶工場から硫酸、塩酸、硝酸、アンモニア等の高濃度薬品を完全に駆逐できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例を示す概念図である。

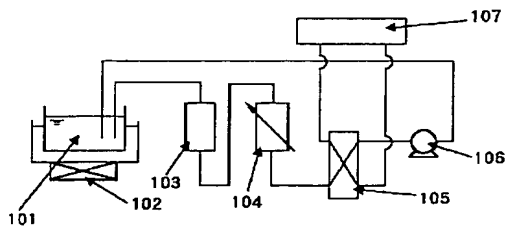
【図2】本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例を示す概念図である。

【図3】本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例を示す概念図である。

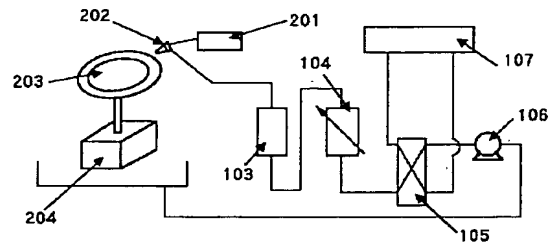
#### 【符号の説明】

- 101 内槽、
- 102 超音波振動子、
- 103 フィルター、
- 104 脱基ユニット、
- 105 熱交換装置、
- 106 循環ポンプ、
- 107 冷却ユニット、
- 201 洗浄液供給装置、
- 202 超音波振動子、
- 203 基体、
- 204 回転テーブル、
- 301 洗浄液供給装置付き超音波振動子。

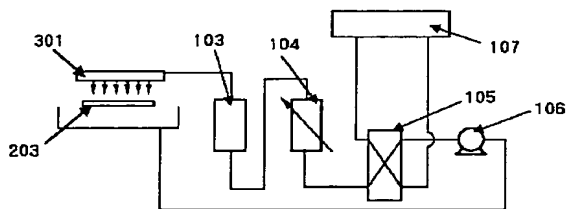
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 1 1 D 7/50

H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

C 1 1 D 7/50

H 0 1 L 21/30

5 7 2 B

(72) 発明者 自在丸 隆行

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 (無番地)

東北大学工学部電子工学科内

(72) 発明者 新田 雄久

東京都文京区本郷4-1-4 株式会社ウル

トラクリーンテクノロジー開発研究所内